

Ni 元素扩散行为对硬质合金/钢钎焊接头微观组织及力学性能的影响

李远星, 张晓山, 朱宗涛, 何永攀, 韩灯泉, 陈 辉

(西南交通大学, 四川 成都 610031)

摘 要: 采用不同质量分数的 Ni 元素的钎料对 YG15 硬质合金与 35CrMo 钢进行了钎焊, 分别研究了 Ni 元素含量、钎焊温度以及超声作用等因素对钎焊接头微观组织与力学性能的影响。研究表明: 钎焊温度为 800 °C 时, 随钎料中 Ni 元素的增加, 界面处可获得连续的 α -Cu 固溶体层; 当钎料中 Ni 元素质量分数为 4.7% 时, 其接头剪切强度最高, 为 295 MPa; 钎焊温度影响 Ni 元素的扩散行为, 从而影响界面处贫 Co 区的宽度, 在温度为 730 °C 时, 贫 Co 区宽度最小, 接头剪切强度值最高, 为 350 MPa; 施加超声可以增加贫 Co 区宽度, 降低共晶组织含量, 并使 WC 颗粒迁移进入钎缝金属。当超声时间为 30 s 时, 贫 Co 区宽度为 17.5 μm , 接头剪切强度为 371 MPa, 比无超声时接头强度提高 6%。

关键词: 钎焊; 硬质合金; Ag-Cu-Zn-Mn-Ni 钎料; 扩散; 超声波

中图分类号: TG115.28+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1120-06

近年来我国交通运输业大幅度发展, 对大型工程机械的性能及寿命提出了更高的要求。硬质合金具有良好的硬度和强度, 常被用作大型机械的关键构件, 比如捣固车的捣固镐、盾构机的刀齿等^[1,2]。但硬质合金的韧性较低, 常与钢钎焊后使用。这些零部件承受了巨大的冲击力, 对钎焊接头的质量提出了较高的要求, 优质的硬质合金/钢的连接技术方面的研究一直为国内外学者所关注^[3-5]。硬质合金与钢的钎焊的主要问题一是二者热胀系数相差太大导致焊后应力过大; 二是钎料对硬质合金的润湿性较差, 导致界面结合较差; 三是钎焊温度过高时硬质合金侧生成 η 相金属间化合物层, 导致界面开裂。Chen^[6]通过在 Cu-Zn 合金上电镀 Ni 层, 对 WC-Co 硬质合金与 3Cr13 钢进行真空钎焊, 研究表明, 添加 Ni 元素可促进接头扩散区形成, 提高接头强度。张莹等^[7]对 YG8 硬质合金与 45# 钢进行了真空钎焊, 发现母材和钎料在界面处互溶形成了 Fe-Co 基固溶体, 接头结合强度得到了提高, 且焊后残余应力小。Yaoita^[8]研究了钎料中的 Ni 元素能改善 WC 润湿性的原因是在界面形成 α -Cu 固溶体。Kaiwa^[9]研究了 Ag-Cu-Zn 三元系钎料中增加 Ni、Co 元素对硬质合金和不锈钢钎焊接头性能的影响, 证明增加 Ni、Co 元素的质量分数, 接头强度升高。王军勇^[10]用 Cu-Mn-Co 钎料对 YG8 硬质合金与 0Cr13 钢进行真空钎焊, 接头强度提高是由于 Fe、Co 元素的长程

扩散, 在钎缝界面处形成了 Fe-Co 基的单相固溶体, 降低了硬质合金与钢钎焊后应力, 防止界面开裂。Nakamura^[11]及 Lee^[12]分别采用 Ag 基及 Cu 基韧性较好的钎料对硬质合金和钢连接, 有效降低界面残余应力。Chiu^[13]进行了 WC-Co 硬质合金与钢真空炉中钎焊试验, 结果表明, WC-Co 和 Cu 的界面处生成了一层 Fe-Co-Cu 固溶层, 提高了接头的强度。Ji^[14]研究了硬质合金与 Be-Cu 合金的连接, 采用电阻加热超声波辅助钎焊的方法连接时, 超声波可明显改善钎料对硬质合金的润湿性及界面结合强度。

本研究主要采用 3 种含有不同质量分数的 Ni 元素的 Ag 基钎料对 YG15 硬质合金与 35CrMo 钢进行了钎焊, 分别研究了 Ni 元素含量、钎焊温度及超声等因素对接头微观组织与力学性能的影响。

1 实 验

试验所用母材为 3.5 mm 厚, 含 Co 量为 15% (质量分数) 的 YG15 硬质合金和 10 mm 厚的 35Cr-Mo 钢, 其化学成分见表 1。试验选用了 3 种 Ag 基钎料, 分别为 BAg50CuZn、BAg50CuZnNi 和 BAg49CuZnMnNi, 均为 0.13 mm 的箔片, 含 Ni 量不同 (见表 2)。钎剂牌号为 QJ111, 主要成分为硼酸、硼砂和磷酸铝, 活性温度范围为 600~850 °C, 而采用超声波辅助钎焊时未加钎剂。

收稿日期: 2016-01-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51505392); 中央高校基本科研业务费专项资金 (2682015CX002)

作者简介: 李远星, 女, 1982 年生, 博士, 讲师, 西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610031, 电话: 028-87600722, E-mail: yxlc8112@163.com

表 1 35Cr-Mo 钢的化学成分

Table 1 Composition of 35Cr-Mo steel (ω/%)

C	Cr	Mo	Si	Mn	Fe
0.35	1	0.2	0.2	0.5	Bal.

表 2 钎料化学成分及熔点范围

Table 2 Composition and melting ranges of filler metals (ω/%)

Grade	Ag	Cu	Zn	Mn	Ni	Melting range/°C
BAg50CuZn	54.8	31.5	13.7	-	0	690~775
BAg50CuZnNi	49.3	24.4	23.7	-	2.7	672~750
BAg49CuZnMnNi	51.1	16.2	24.3	3.7	4.7	687~710

试验采用了高频感应钎焊和超声波辅助钎焊 2 种方法。高频感应设备电压范围为 342~420 V, 功率为 50 kW。超声设备试验功率为 600 W, 频率为 20 kHz, 钎焊设备示意图见图 1a, 1b。高频感应钎焊时, 试样采用螺钉紧固, 试验前将 QJ111 钎剂覆盖硬质合金片, 试样加热至钎焊温度, 保温 30 s 后空冷至室温。超声波辅助钎焊采用预制钎料片的方式实施钎焊, 采用高频感应线圈将试样加热到待焊温度, 在硬质合金片上施加超声, 而后空冷至室温。焊后试样见图 1c, 1d。采用红外测温仪对温度进行测量及控制, 稳定后控制温度精度为 ±5 °C。

2 结果与分析

2.1 钎料中的 Ni 元素质量分数对接头的影响

图 2 是钎焊温度在 800 °C 下, 保温 30 s, 分别采用不同 Ni 质量分数的 3 种钎料 BAg50CuZn (0Ni)、BAg50CuZnNi (2.7%Ni)、BAg49CuZnMnNi (4.7%Ni) 对 YG15 硬质合金及 35CoMo 钢进行高频感应钎焊后的接头微观组织及线扫描结果, 对接头中各相进行的能谱分析如表 3 所示。观察图 2a 可见, 当钎料中不含 Ni 元素时, 整个钎缝由 3 种组织组成, 深灰色相 β-Cu (Cu-Zn) 相, 浅灰色相 α-Ag (Ag-Zn) 相以及条纹状的共晶组织构成。其中 β-Cu (Cu-Zn) 相分布于钎缝中心, 并沿硬质合金界面侧不连续分布。图 2b 是采用 Ni 质量分数为 2.7% 的钎料钎焊后的接头形貌, 可见钎缝仍然由 3 种形态的组织构成, 但深灰色的相的成分发生了改变, 由 β-Cu (Cu-Zn) 相变为了 α-Cu 相。采用 0Ni 钎料所得接头钎缝中, β-Cu 相大部分呈大块状散乱分布于钎缝处; 当钎料含 2.7%Ni 时, 可以明显观察到 α-Cu 相尺寸变小, 均呈小块状, 并且可以观察到 α-Cu 相向钎缝金属与 35CrMo 界面处聚集的现象 (见图 2d, 2e)。图 2c 是当钎料 Ni 质量分数为

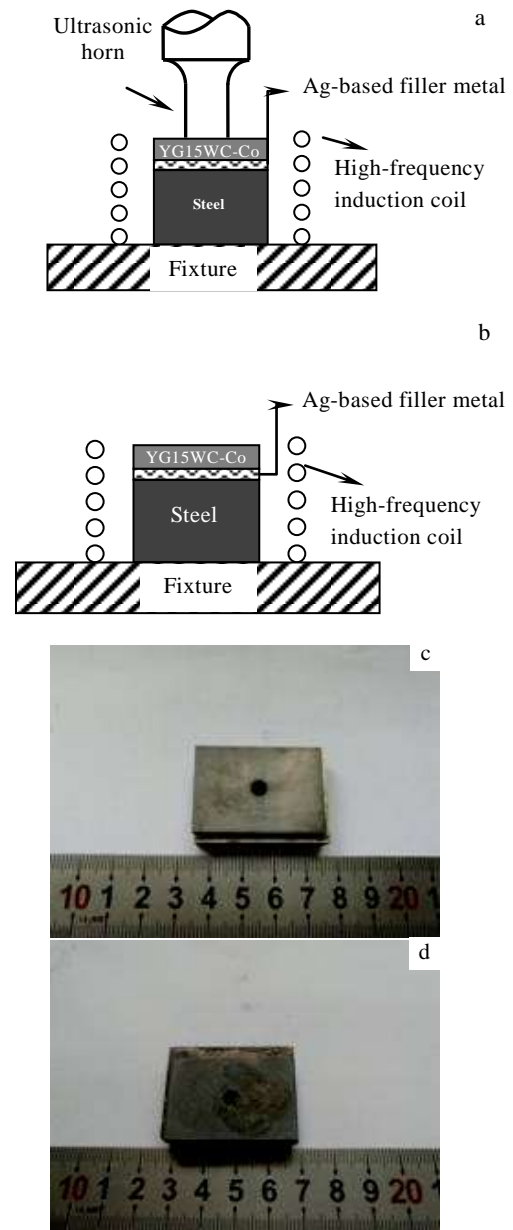


图 1 钎焊装置示意图及钎焊试样
Fig.1 Schematic diagram of brazing apparatus (a, b) and specimens (c, d) of brazed joints: (a, c) ultrasonic assisted brazing and (b, d) high-frequency induction brazing

4.7%时的接头微观组织形貌, 由于 Ni 元素质量分数的增多, 促进了 Co 元素界面处聚集, 在钎料金属与母材两侧界面处均形成了一层明显的 α-Cu 固溶体层, 双侧界面的固溶体层组织可以明显提高界面的结合强度。对上述不同 Ni 质量分数的钎料的钎焊接头的力学性能进行测试, 接头的剪切强度随着钎料中含 Ni 量的增加而提高, 当钎料中的含 Ni 量为 4.7% 时, 钎焊温

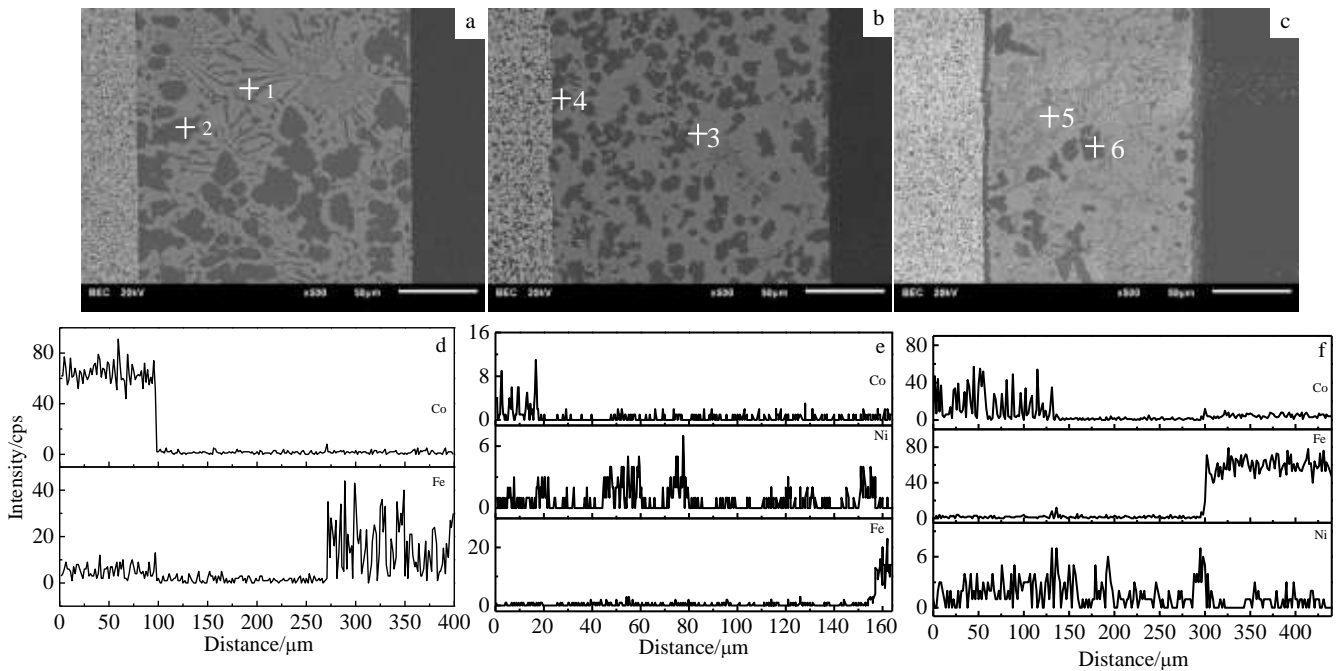


图 2 不同 Ni 元素质量分数钎料钎焊接头形貌及 EDS 线扫描元素

Fig.2 SEM image (a~c) and EDS element line scanning (d~f) of joints brazed by filler metals with different Ni contents: (a, d) 0%, (b, e) 2.7%, and (c, f) 4.7%

表 3 图 2 中接头各区域能谱分析结果

Table 3 EDS analysis of local areas of joints in Fig.2 (ω/%)

Area	Ag	Cu	Zn	Mn	W	Co	Ni	Fe
1	84.21	6.41	9.38	—	—	—	—	—
2	12.21	70.44	17.35	—	—	—	—	—
3	76.07	7.83	16.10	—	—	—	—	—
4	8.20	55.16	27.06	—	1.01	0.48	6.46	1.32
5	44.39	12.68	15.85	2.91	12.72	2.56	4.71	4.18
6	—	32.82	34.01	7.33	—	2.27	21.32	2.25

度为 800 °C，钎焊保温 30 s 时接头的剪切强度达到最大值 295 MPa。

2.2 钎焊温度对接头的影响

钎焊温度范围在 710~830 °C 之间，其力学性能随温度变化曲线如图 3 所示，随着钎焊温度的升高，接头的剪切性能随之先升高后降低，在钎焊温度为 730 °C 时接头的抗剪切强度达到最高值 350 MPa。采用 4.7% 钎料时，不同钎焊温度下接头的界面双侧均形成了黑色的 α-Cu 固溶体层（见图 4a~4c）。钎缝中间主要由 α-Cu 固溶体，α-Ag 固溶体和共晶组织构成。随着温度升高，钎缝中心的 α-Cu 固溶体聚集生长在双

侧

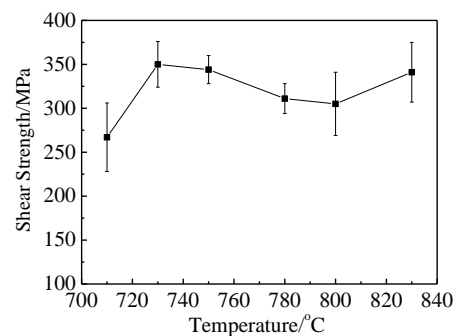


图 3 不同钎焊温度时 4.7%Ni 钎料钎焊接头的抗剪切强度
Fig.3 Shear strength of joints brazed by filler metal with 4.7% Ni at different brazing temperatures

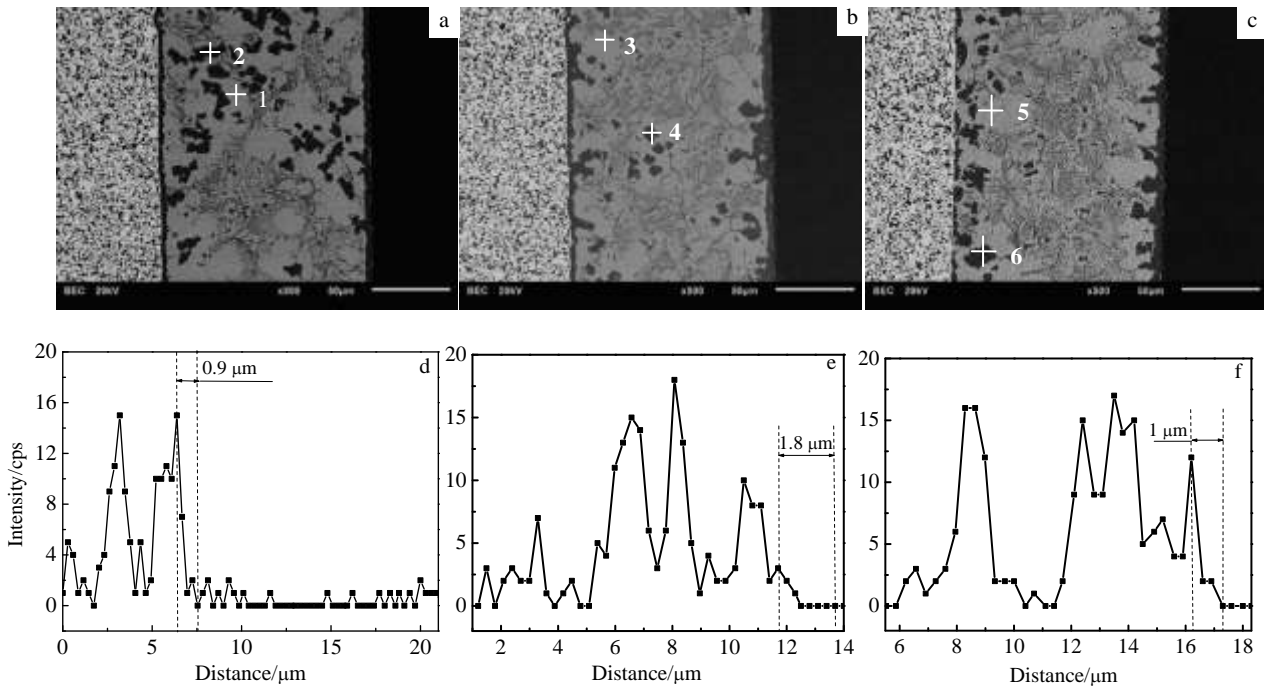


图 4 不同钎焊温度下 4.7%Ni 钎焊接头形貌及硬质合金侧界面贫 Co 区的 EDS 元素线扫描

Fig.4 SEM images (a~c) of joints brazed by filler meal with 4.7% Ni and corresponding EDS element line scanning (d~f) of the Co-depleted zone in hard alloy side at different brazing temperatures: (a, d) 730 °C, (b, e) 780 °C, and (c, f) 830 °C

界面处。根据文献[7,8], 硬质合金钎焊时 Co 元素向钎缝中溶解, 在硬质合金侧出现贫 Co 区, 降低了接头的力学性能。

对硬质合金侧的贫 Co 区进行 EDS 线扫描分析 (见图 4d~4f), 当温度为 730 °C, 钎焊温度较低, 少量 Ni 元素扩散至母材, Co 元素溶解量不大, 贫 Co 区宽度仅为 0.9 μm; 随着钎焊温度提高到 780 °C, Ni 元素扩散增强, 贫 Co 区扩大到 1.8 μm, 导致力学性能下降。当温度提高到 830 °C 时, 钎缝中 α-Cu 固溶体中检测到大量由钢侧扩散的 Fe 元素 (见表 4), 消耗了钎缝中的 Ni 元素, 抑制 Co 元素的溶解, 贫 Co 区宽度减小到 1 μm, 这是力学性能在此温度又有提高的原因。

2.3 超声波辅助钎焊

钎焊温度 730 °C 时, 施加超声波 30 s, 接头的剪切强度由高频感应钎焊时的 350 MPa 提高到 371 MPa, 力学性能提高了 6%。如图 5 所示, 35CrMo 钢侧形成了连续的固溶体层, 而在硬质合金侧有 α-Cu 固溶体聚集, 其分布并不连续, 放大硬质合金侧界面 (见图 5c), 钎料对硬质合金中的 WC 颗粒润湿良好,

界面结合良好无缝隙。钎缝中心主要由 α-Cu 固溶体、α-Ag 固溶体以及共晶组织构成。同时在钎缝中发现了少量的 WC 颗粒从硬质合金侧迁移至焊缝中 (见图 5b, 5d), 焊缝的 EDS 线扫描分布表明硬质合金中的 Co 元素大量溶解至钎缝, 并形成了 17.5 μm 的贫 Co 区, 使得 WC 脱离了 Co 元素的粘附而变为游离 WC, 在超声波振动下迁移至钎缝。

表 4 图 4 中接头各区域元素含量 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis of local areas of joints in Fig.4 (wt%)

Area	Ag	Cu	Zn	Mn	Ni	W	Co	Fe
1	52.74	21.45	23.05	2.76	—	—	—	—
2	2.92	34.03	34.82	6.08	22.16	—	—	—
3	71.78	7.61	18.69	1.92	—	—	—	—
4	—	30.44	33.35	10.48	25.73	—	—	—
5	74.22	7.59	18.19	—	—	—	—	—
6	—	20.98	27.87	4.61	33.21	5.5	7.83	—

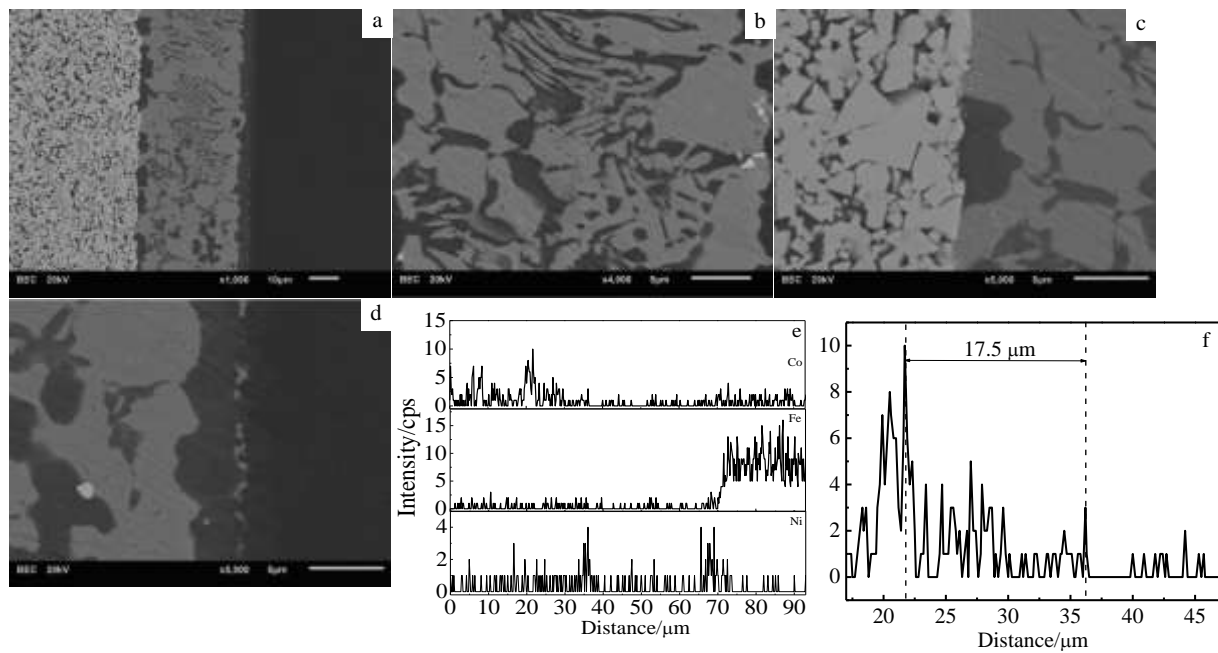


图 5 30 s 超声波钎焊接头微观组织及接头 EDS 元素线扫描

Fig.5 Microstructure of joint brazed with ultrasound time of 30 s (a), brazing seam center (b), hard alloy side interface (c), and steel side interface (d); (e, f) the corresponding EDS element line scanning of the joint and the Co-depleted zone

3 结论

1) 采用 0 Ni 钎料时, 界面无固溶体层, 随钎料中含 Ni 元素的增加, 界面处可生成 α -Cu 固溶体层。当钎料中 Ni 元素质量分数为 4.7% 时, 界面处生成连续 α -Cu 固溶体层, 其接头剪切强度最高, 为 295 MPa。

2) 钎焊温度影响 Ni 元素的扩散行为, 从而影响界面处贫 Co 区的宽度, 导致接头强度的变化。在温度为 730 °C 时贫 Co 区宽度最小, 为 0.9 μm , 其接头剪切强度值也最高, 为 350 MPa。

3) 施加超声可以使元素扩散加剧, 增加贫 Co 区宽度, 同时超声波的作用还可以使钎缝金属中共晶组织减少, 并使得 WC 颗粒迁移进入钎缝金属。当超声时间为 30 s 时, 贫 Co 区宽度为 17.5 μm , 接头剪切强度为 371 MPa, 比无超声时接头强度提高 6%。

参考文献 References

- [1] Xiong H P, Li X H, Mao W *et al.* *Materials Letters*[J], 2003, 57(22-23): 3417
- [2] Zhou X W, Wang H T, Yu S Y. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2011, 241(3): 752
- [3] Asthana R, Singh M, Sobczak N. *Journal of Materials Science*[J], 2010, 45(16): 4276
- [4] Sechi Y, Tsumura T, Nakata K. *Materials and Design*[J], 2010, 31(4): 2071
- [5] Zhang J X, Chandel R S, Seow H P. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2002, 75(1-3): 256
- [6] Chen H S, Feng K Q, Wei S F *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 33: 70
- [7] Zhang Ying(张莹). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2012: 29
- [8] Yaotia S, Watanabe T, Sasaki T. *Materials Research Innovations*[J], 2013, 17(2): 142
- [9] Kaiwa K, Yaotia S, Sasaki T *et al.* *Advanced Materials Research*[J], 2014, 922: 322
- [10] Wang Junyong(王军勇), Wang Hailong(王海龙). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2008, 37(23): 89
- [11] Nakamura M, Itohe K. *Intelligent Technology in Welding and Joining for the 21st Century Proceedings, International Welding Conference*[C]. Gyeongju, Korea: Pre-Prints of the National Meeting of JWS, 2002: 28
- [12] Lee W B, Kwon B D, Jung S B. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2006, 24(3): 215
- [13] Chiu L H, Wang H F, Huang C P *et al.* *Advanced Materials Research*[J], 2008, 47-50: 682
- [14] Ji H J, Li M Y, Lu Y F *et al.* *Journal of Materials*

Processing Technology[J], 2012, 212(9): 1885

Effect of Element Ni Diffusion on Microstructure and Mechanical Properties of Brazed Joints of Cemented Carbide and Steel

Li Yuanxing, Zhang Xiaoshan, Zhu Zongtao, He Yongpan, Han Dengquan, Chen Hui

(Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: YG15 cemented carbides and 35CrMo steel were brazed by Ag-based filler metal with different contents of element Ni. The effect of the Ni content, brazing temperature and ultrasonic vibration on the microstructure and mechanical properties of the joints was investigated. Results show that continuous α -Cu solution layers can be obtained by increasing the Ni content, and the shear strength peak is 295 MPa with the 4.7 wt% Ni filler metal at the brazing temperature of 800 °C. The brazing temperature influences the depleted zone width of element Co of joints through the impact on the diffusion of element Ni. The minimum of the depleted zone width of element Co is observed in the joints at the brazing temperature of 730 °C, and the shear strength of the joint reaches maximum 350 MPa. The brazing process with ultrasonic vibration can enlarge the width of the depleted zone of element Co of the joints, decrease the content of eutectic structure, and drive the migration of WC particles into bonds. The maximum shear strength 371 MPa of the joints with 17.5 μm wide depleted zone of element Co is obtained with ultrasonic brazing for 30 s, which is increased by 6% compared with that without ultrasound.

Key words: brazing; cemented carbides; Ag-based filler metal; diffusion; ultrasound

Corresponding author: Chen Hui, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China, Tel: 0086-28-87600722, E-mail: xnrpt@163.com